

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.136.020

Classification internationale

C 01 b



Procédé de production du silicium.

Société dite : SYLVANIA ELECTRIC PRODUCTS, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 15 septembre 1955, à 13<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 22 décembre 1956. — Publié le 7 mai 1957.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 septembre 1954,  
au nom de M. Gustav SZEKEY.)

La présente invention concerne un procédé permettant de produire du silicium d'une grande pureté.

Les recherches et les réalisations dans le domaine des semi-conducteurs ont concentré l'attention sur le problème de l'obtention de matières appropriées d'une pureté excessivement élevée. Ce problème se présente en particulier dans la production de semi-conducteurs destinés aux transistors. Les matières d'une grande pureté possèdent des caractéristiques qui diffèrent de celles des mêmes matières renfermant de petites quantités d'impuretés. D'autre part, pour obtenir les caractéristiques désirées d'un semi-conducteur, il faut commander avec une précision extrême la quantité exacte des différentes impuretés présente dans la matière du semi-conducteur. Le meilleur moyen de réaliser ceci est de produire un échantillon très pur de cette matière, se présentant souvent sous la forme cristalline, et de lui ajouter ensuite les quantités nécessaires des constituants désirés.

Puisque ces matières extrêmement purifiées sont nécessaires non seulement pour les travaux de recherches, mais aussi pour la fabrication de nombreux dispositifs semi-conducteurs, il ne suffit pas d'obtenir une matière pure, mais il faut aussi réaliser un procédé permettant de produire dans de bonnes conditions des quantités adéquates de ces matières.

Le silicium est l'une des matières dont on a besoin en quantités importantes et dans un état de grande pureté. Actuellement, aucun procédé satisfaisant n'existe pour produire du silicium pur. Les procédés actuels de production du silicium fournissent en général un produit qui n'est pas suffisamment pur, ou en quantités trop faibles et sous une forme qu'il est difficile d'isoler et d'utiliser. En général, ces procédés, qui sont basés sur la décomposition thermique de composés de silicium ou sur

la réduction de composés de silicium par d'autres métaux, n'ont permis d'obtenir qu'un niveau de pureté insuffisant.

D'autre part, il existe plusieurs procédés exigeant l'emploi de tétrachlorure de silicium, qui est un liquide corrosif à la température ambiante et qui est par conséquent d'une utilisation difficile ou dangereuse quand il s'agit d'une production de masse. Quelques-uns de ces procédés aboutissent à la formation de pellicules ou couches minces, qu'il est difficile d'enlever, en particulier quand il est désirable d'éviter la contamination. En outre, quelques-uns de ces procédés exigent des températures supérieures à 1 000 °C, ce qui tend à augmenter l'introduction des impuretés dans le produit résultant.

La présente invention a donc pour but de réaliser un procédé et une installation pour produire du silicium cristallin extrêmement pur au moyen d'un traitement efficace se prêtant facilement à une production continue et massive. La caractéristique de ce procédé est qu'il utilise comme matière de départ un composé de silicium facile à préparer sous une forme pure, et qu'il réduit ensuite ce composé au moyen d'un gaz, relativement facile à purifier et ne contaminant pas le silicium. L'invention se caractérise aussi par le fait qu'elle utilise un appareil relativement simple, des températures inférieures à 1 000 °C, et qu'elle permet la croissance des cristaux de silicium dans une chambre d'une matière extrêmement pure, ce qui réduit à un minimum la contamination du silicium. Le procédé conforme à l'invention, se caractérise également par son rendement élevé, qui permet de réduire en silicium pur plus de 90 % du silicium disponible dans le composé de départ, et par le fait qu'il peut être adapté avec un rendement élevé, à une production continue et massive dans laquelle certains constituants autres que le silicium peuvent être récupérés

et introduits de nouveau dans le cycle du procédé.

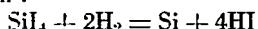
Sur le dessin que l'on va utiliser pour faciliter la description du procédé :

La figure 1 représente l'installation utilisée dans le procédé par lots, en vue de produire des cristaux de silicium;

La figure 2 représente le schéma de la production continue permettant d'obtenir du silicium pur, tout en récupérant et remettant dans le cycle les matières non consommées.

Pour atteindre le but indiqué ci-dessus, l'invention réalise la production de silicium pur en réduisant le tétra-iodure de silicium gazeux par l'hydrogène à une température modérée comprise de préférence entre 900 °C et 950 °C.

La réaction de base de ce procédé est représentée par l'équation :



On a représenté sur la figure 1 un mode de réalisation de l'installation, pouvant être utilisé pour produire le silicium au moyen de cette réaction. On va expliquer maintenant le fonctionnement de cette installation.

On fait passer de l'hydrogène gazeux à travers une chambre 10 contenant du cuivre finement divisé et maintenue à une température élevée; cet hydrogène traverse ensuite une colonne d'un agent de séchage 12, par exemple de chlorure de calcium. Le but de ces deux premières opérations est d'obtenir un courant d'hydrogène pur en éliminant toute trace d'oxygène et d'eau; l'hydrogène ne contient plus ensuite, tout au plus, qu'un peu de gaz inerte. Le traitement choisi ci-dessus pour l'hydrogène ne constitue qu'un moyen d'obtenir le résultat désiré, et on peut utiliser en réalité un autre procédé quelconque permettant d'obtenir un tel courant d'hydrogène pur..

On fait passer ce courant d'hydrogène à travers un récipient 14 contenant de l'iodure de silicium. Dans le mode de réalisation préféré et représenté sur le dessin, l'iodure est à l'état liquide et le récipient est maintenu approximativement à la température de 210 °C de manière à produire une pression partielle de l'iodure égale environ à 100 mm de mercure. On peut cependant utiliser également des températures plus basses ou légèrement plus élevées.

La vapeur d'iodure de silicium qui se dégage de ce récipient, est entraînée avec le courant d'hydrogène. Ce courant de gaz mélangés traverse alors un four de préchauffage 16 maintenu à peu près à 800 °C puis pénètre dans une chambre de réaction 20 maintenue approximativement à 930 °C. A cette température, l'iodure de silicium est réduit par le gaz hydrogène, avec dégagement de certains gaz, principalement de l'iodure d'hydrogène, et formation de cristaux de silicium sur la surface de la conduite amenant les gaz chauds.

Sur la figure 1, cette chambre de réaction est représentée comme comprenant un manchon fendu en graphite 20 se trouvant dans la région de la température élevée. Autour de ce manchon, une bobine 22 de chauffage par induction reliée à la source d'énergie électrique 24 permet de réaliser les hautes températures nécessaires. Après avoir traversé le manchon en graphite, les gaz résiduels traversent un collecteur froid 30 renfermant de l'azote liquide destinée à congeler l'iodure d'hydrogène, puis passent ensuite à travers un compte à barbotage renfermant de préférence de l'acide sulfurique et séparant d'une manière étanche l'installation de l'atmosphère. Le débit d'écoulement du mélange gazeux à travers la zone chaude peut être réglé au moyen des compteurs de débit 28 et 32.

Dans l'installation décrite ci-dessus, on utilise du graphite, mais on peut en réalité utiliser tout aussi bien du quartz ou une autre matière quelconque que l'on puisse trouver à l'état pur et qui soit capable de résister à des températures élevées. Le graphite est cependant préférable parce qu'on peut l'obtenir dans un état de très grande pureté et parce qu'il ne réagit pas avec le silicium pour former du carbure de silicium tant qu'on n'atteint pas une température voisine de 1 390 °C. Cette température est suffisamment supérieure à la température utilisée dans la présente réaction pour éliminer tout risque de contamination par le carbure de silicium.

Les essais ont montré que la formation des cristaux de silicium dans la zone chaude résulte plutôt de la réduction que d'une décomposition thermique. Cette conclusion est confirmée en particulier par le fait qu'aucun cristal de silicium ne se forme quand on utilise un gaz inerte à la place de l'hydrogène. D'autre part, on a soumis à des essais les gaz de sortie, dans le cas où on utilise de l'hydrogène et où des cristaux de silicium se forment; on a constaté que ces gaz étaient incolores et possédaient plutôt les propriétés de l'iodure d'hydrogène que celles de l'iode. Dans une décomposition thermique, il apparaîtrait de l'iode.

Puisque le rendement chimique de ce procédé présente une grande importance pour les applications industrielles, on a procédé à des expériences en vue de le déterminer. En utilisant un appareil de laboratoire analogue à l'installation industrielle décrite ci-dessus, on a constaté que le procédé permettait d'obtenir approximativement un rendement de 96 %, puisque 98 % du silicium total contenu dans le tétra-iodure de silicium se cristallisaient dans la zone chaude.

Une variation considérable de la température est admissible dans la zone chaude, mais il est nécessaire de commander à la fois la température et le débit du courant gazeux pour obtenir des cristaux possédant les dimensions et la constitution optimales.

Des températures dépassant 1 000 °C tendent à

provoquer la formation de silicium amorphe, tandis qu'une température voisine de 930 °C dans la zone chaude permet de produire un agglomérate cristallin se présentant sous l'apparence d'argent métallique. Ce silicium cristallin est extrêmement pur; il est relativement facile de le retirer et de le conserver à l'abri de la contamination. Il convient donc parfaitement pour les travaux de recherches concernant les semi-conducteurs et pour la production de dispositifs semi-conducteurs.

De même, on a constaté qu'un débit élevé du courant gazeux à travers la zone de la température élevée produisait des cristaux analogues à des aiguilles. Au contraire, un débit faible produit les cristaux de silicium compacts les plus désirables; on envisage donc d'utiliser dans une installation prototype de production des conduites relativement larges et des surfaces d'une largeur correspondante, mais un débit de gaz relativement faible à travers la zone de température élevée. Cependant, il peut être préférable au point de vue commercial, dans certains cas, de réaliser une production plus importante au moyen de courants gazeux à plus grand débit, peut-être en se résignant à une forme moins désirable des cristaux.

L'installation décrite ci-dessus peut être utilisée pour la production par lots à une échelle commerciale, mais il est évident que les enseignements de base tirés de l'expérimentation de cette installation peuvent être utilisés plus efficacement dans une installation de production continue à l'échelle commerciale. On a donc représenté sur la figure 2, le schéma d'un procédé de production continue à grande échelle, ce procédé utilisant également la méthode indiquée plus haut de production de silicium cristallin.

Dans le procédé de production continue représenté sur la figure 2, on fait passer la vapeur d'iode sur un lit chauffé 40 de silicium solide et relativement impur, qui est maintenu approximativement à 750 °C. On pense que l'emploi de silicium solide d'un degré de pureté de 97 % est réalisable et fournira un produit de haute qualité pour la plupart des applications. Cependant, dans certains cas où une pureté finale extrêmement élevée est essentielle, il peut être nécessaire d'utiliser, comme produit chimique de départ, du silicium d'un degré de pureté de 99,9 % que l'on trouve dans le commerce.

Le tétra-iode de silicium produit par cette synthèse au four passe ensuite, en même temps que l'hydrogène gazeux, dans le four de réduction 41 maintenu approximativement à 930 °C. On envisage de faire déposer les cristaux de silicium sur des plaques de graphite pur, que l'on pourra enlever et remplacer sans arrêter le procédé continu.

On fait passer l'iode gazeux d'hydrogène, qui est produit par la réduction du tétra-iode de sil-

cium au moyen de l'hydrogène, à travers un groupe de récupération d'iode 42, dans lequel la vapeur d'iode est séparée par des techniques bien connues et remise ensuite dans le cycle à travers le four de synthèse pour produire du tétra-iode de silicium.

On voit que le procédé conforme à l'invention constitue un moyen relativement simple, efficace et direct pour produire du silicium d'une grande pureté sous une forme commode. On a décrit ce procédé en considérant un mode de réalisation particulier, mais il est bien entendu qu'on peut apporter à celui-ci des variations considérables sans sortir pour cela du domaine de l'invention.

#### RÉSUMÉ

Procédé pour produire du silicium d'une grande pureté, ce procédé étant caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On réduit par de l'hydrogène gazeux de la vapeur de tétra-iode de silicium en chauffant un mélange de ces deux gaz;

2° On fait passer un mélange de vapeur de tétra-iode de silicium et d'hydrogène gazeux à travers une région maintenue à une température élevée voisine de 930 °C, de telle sorte que l'hydrogène réduit le tétra-iode de silicium en produisant des cristaux de silicium dans la zone de température élevée, ainsi que de l'iode d'hydrogène en constituant un sous-produit;

3° On fait passer de l'hydrogène gazeux à travers du tétra-iode de silicium maintenu à une température élevée, puis on fait passer le mélange de vapeur de tétra-iode de silicium et d'hydrogène gazeux à travers un four, on chauffe les gaz dans le four jusqu'à une température voisine de 930 °C et ne dépassant pas 1 000 °C de manière à réduire le tétra-iode de silicium par l'hydrogène, et enfin on recueille les cristaux de silicium produits par cette réduction;

4° On chauffe du tétra-iode de silicium pour produire du tétra-iode gazeux de silicium, on chauffe ensuite la vapeur de tétra-iode de silicium avec de l'hydrogène pour effectuer la réduction de cette vapeur et obtenir le dépôt de cristaux de silicium d'une grande pureté;

5° On chauffe la vapeur de tétra-iode de silicium et l'hydrogène au voisinage de 930 °C;

6° On chauffe à une température élevée, en dessous de 1 000 °C, le mélange de vapeur de tétra-iode de silicium et d'hydrogène, tout en le faisant passer à une vitesse faible sur une surface inerte de manière à faire déposer sur cette surface des cristaux compacts de silicium;

7° Pour obtenir des cristaux de silicium très purs à partir d'un silicium solide relativement impur, on chauffe ledit silicium solide en présence de vapeur d'iode pour obtenir du tétra-iode de

silicium, et on chauffe ensuite la vapeur de ce tétra-iodure de silicium en présence d'hydrogène pour réduire le tétra-iodure et obtenir du silicium solide et de l'iodure d'hydrogène;

8° Pour augmenter la pureté du silicium, on fait passer de la vapeur d'iode sur du silicium impur à une température élevée pour produire du tétra-iodure de silicium, on réduit ce tétra-iodure en le chauffant en présence d'hydrogène de manière à produire du silicium et de l'iodure d'hydrogène, on fait passer cet iodure d'hydrogène à travers un dispositif de récupération d'iode pour produire de la vapeur d'iode que l'on fait repasser sur le silicium impur, et on recueille périodiquement le silicium de grande pureté produit par la réaction réductrice;

9° Pour augmenter la qualité d'un silicium rela-

tivement impur, on le chauffe en présence de vapeur d'iode jusqu'à une température voisine de 750 °C, on fait passer la vapeur de tétra-iodure de silicium ainsi obtenue, en même temps que de l'hydrogène gazeux, à travers un four de réduction maintenu au voisinage de 930 °C, grâce à quoi on réduit le tétra-iodure de silicium et on produit des cristaux de silicium plus de l'iodure gazeux d'hydrogène, on fait alors passer cet iodure gazeux à travers un dispositif de récupération d'iode, et on remet dans le cycle la vapeur d'iode produite par ce dispositif de récupération de manière à la faire passer à travers le silicium relativement impur.

Société dite : SYLVANIA ELECTRIC PRODUCTS, Inc.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. Horssard.

N° 1.136.020

Société dite :  
Sylvania Electric Products, Inc.

Pl. unique

Fig. 1

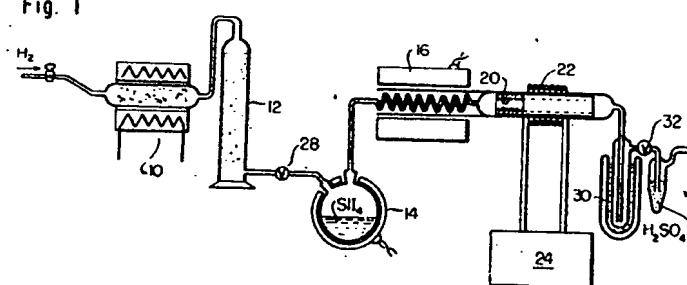


Fig. 2

